

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-181689

(43)Date of publication of application : 21.07.1995

(51)Int.Cl.

G03F 7/32
G03F 7/32
G03F 7/027
G03F 7/038
H01L 21/027
H01L 21/312

(21)Application number : 05-345600

(71)Applicant : DU PONT KK

(22)Date of filing : 22.12.1993

(72)Inventor : NIITSUMA AKIRA

(54) METHOD FOR FORMING PATTERNED POLYIMIDE COATING FILM ON SUBSTRATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a patterned polyimide coating film on a substrate.

CONSTITUTION: A photocrosslinkable polymer compsn. obtd. by modifying a precursor of polyimide with a compd. having a photosensitive group is applied on a substrate to form a coating film, this film is imagewise exposed and developed and the film at the hardened exposed part is converted into a polyimide resin coating film by heating to form a patterned polyimide resin coating film. In this method, a solvent prepd. by adding 2-methyl-2-propanol to a good solvent or a mixed solvent consisting of the good solvent and a bad solvent is used as a developer in the developing process.



特開平 7 - 1 8 1 6 8 9

40 公開日 平成 7 年 1 0 9 5 . 7 月 2 1 日

特許庁審判部 第 1 号 特許出願公開番号 特開平 7 - 1 8 1 6 8 9 40 公開日 平成 7 年 1 0 9 5 . 7 月 2 1 日

特許庁審判部 第 1 号

特許出願公開番号

特開平 7 - 1 8 1 6 8 9

40 公開日

平成 7 年 1 0 9 5 . 7 月 2 1 日

特許庁審判部 第 1 号

特開平 7 - 1 8 1 6 8 9

40 公開日

平成 7 年 1 0 9 5 . 7 月 2 1 日

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D 全 8 頁 最終頁に続く

21) 出願番号 特願平 5 - 3 4 5 6 0 0

22) 出願人 3 9 3 0 0 5 9 2 1

デュポン株式会社

23) 出願日 平成 5 年 (1 9 9 3) 1 2 月 2 2 日

東京都目黒区目黒 1 丁目 8 番 1 号

24) 発明者 新妻 陽

神奈川県横浜市港北区新吉田町 4 9 9 7

デュポン株式会社中央技術研究所内

34) 【発明の名称】基板上にパターン化されたポリイミド被膜を形成させる方法

35) 【要約】

【目的】 基板上にパターン化されたポリイミド被膜を形成させる方法を提供する。

【構成】 ポリイミド前駆体を感光性基を有する化合物で変成して得られる光架橋性重合体組成物を基板上に適用して被膜を形成させ、像露光し、現像し、硬化した露光部分の被膜を加熱してポリイミド樹脂被膜に転化させるパターン化されたポリイミド樹脂被膜を形成させる方法において、現像工程において現像液として良溶媒単独、あるいは良溶媒と貧溶媒とを適量合わせた混合溶媒にエーテル、アセトン、プロピレンを適量混合したものを使用することを特徴とするものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族ポリイミド、酸またはそのモノもしくは、酸無水物と芳香族ジアミンとから誘導されるポリイミド前駆体を感光性基を有する化合物で変成して得られる光架橋性重合体組成物を基板上に適用して被膜を形成させ、この被膜を像様に露光し、未露光部分を現像液で溶解して除去し、残留した露光部分の被膜を加熱してポリイミド樹脂に転化させることにより基板上にパターン化されたポリイミド樹脂被膜を形成させる方法において、現像液としてγ-ブチロラクトン、プロピラクトン、重量比以上より重量比以下量で含有する混合溶媒を使用することを特徴とする上記の方法。

【請求項2】 前記現像液である混合溶媒がγ-ブチロラクトンを含むことを特徴とする請求項1に記載の基板上にパターン化されたポリイミド樹脂被膜を形成させる方法。

【請求項3】 前記現像液である混合溶媒が更に、エープロパノール、イソプロパノール、ユーブタノール、イソブタノールの何れかまたはその混合液を重量比以上より重量比以下量で含有することを特徴とする請求項1に記載の基板上にパターン化されたポリイミド樹脂被膜を形成させる方法。

【請求項4】 請求項1に記載の感光性ポリイミド前駆体を用いて基板上にパターン化されたポリイミド樹脂被膜を形成させる方法において、現像液としてシクロヘキサノンとイソブタノールとエープロパノールのいずれか一方またはその混合液を含有する混合溶媒を使用することを特徴とする上記の方法。

【請求項5】 前記現像液である混合溶媒がシクロヘキサノンを重量比以上より重量比以下量で含有することを特徴とする請求項4に記載の感光性ポリイミド前駆体を用いて基板上にパターン化されたポリイミド樹脂被膜を形成させる方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体製造工業、マイクロエレクトロニクス工業、写真製版、ホログラム、レーザー記録を含むマイクロ分野などにおいて、保護膜、絶縁膜、層間絶縁膜、レジストコート膜、記録レジスト、製版材料などを感光性基を有する化合物でポリイミド前駆体を変成して得られる光架橋性重合体組成物から製造するための方法に関する。更に詳細には、上記した光架橋性重合体組成物を基板上に施して得られる被膜を像様に露光し、未露光部分を除去することによって所定のパターンを基板上に得るための方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体製造工業およびマイクロエレクトロニクス工業において、耐熱性が強くかつ電気的および機械的特性にすぐれたポリイミド樹脂膜の電子構造中に複素環基を有する樹脂が集積素子の絶縁膜として

やパッシベーション膜として、また高安定度実装基板の層間絶縁膜として用いられてきている。

【0003】この樹脂で絶縁膜を形成させる場合において、この絶縁膜の下層となった金属または導電体と他の電子素子または装置との間に回路を形成させる必要が生じうる。またこの樹脂で層間絶縁膜を形成させる場合においても上下層の間に導電路を設けて導通を取ることが必要となる場合が多く、樹脂膜にビアホールを設け、このビアホールを介して上下層を導電体で接続することになる。そしてこのような絶縁膜または層間絶縁膜をプロセス加工性に対する感光性ポリイミド前駆体組成物を用いて形成させ、パターン形成法によって絶縁膜または層間絶縁膜を所望のパターン化された形状のものとするところが行われるようになってきた。

【0004】上記した感光性ポリイミド前駆体組成物を用いるパターン形成法は例えば次のような工程で行われる。

- ①塗布：ポリイミド前駆体組成物ワニスに基板上に塗布する。
- ②乾燥：上記組成物ワニス中の溶剤を蒸発させて、塗膜を形成する。
- ③露光：紫外線露光機と所定のフォトマスクを用いて露光する。
- ④現像：現像液で未露光部を溶解除去し、水洗で洗浄してパターンを得る。
- ⑤キエマー：加熱することによってポリイミド樹脂に転化させる。

【0005】また、写真製版やマイクロ分野において、感光性ポリイミド前駆体組成物を用いて得られる製版材料などの光記録体はその機械的強度などの優れた特性によって注目されるようになった。そしてこのような感光性ポリイミド前駆体の塗膜に像様に露光を行い、未露光部を現像液で溶解除去する場合の現像液としては例えばγ-ブチロラクトン、プロピラクトン、エープロパノール、シクロヘキサノン、エープロパノール類および水の混合溶液などが用いられている。

【0006】

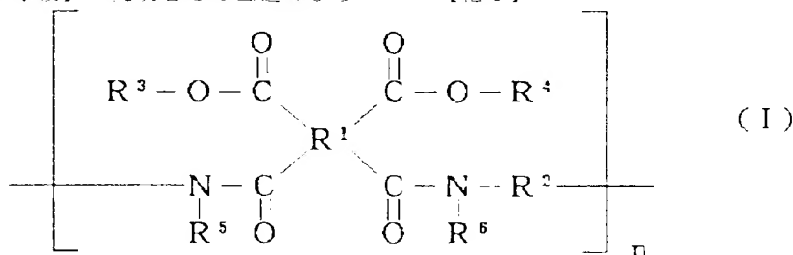
【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ポリイミド前駆体を用いたポリイミドパターンを形成する場合、解像度および残膜特性において優れ残渣の発生を確実に防止するとともに現像レジスト液として消費ワニスを考慮してγ-ブチロラクトン、プロピラクトン、エープロパノール等のポリイミド前駆体の良溶媒と芳香族化合物、アミン、アルコール類等の貧溶媒との混合溶液が現像液やレジスト液として広く使用されている。同時に環境保護上には人体への影響を考慮した各種基準規制が拡張され、その結果として芳香族化合物系化合物が近年規制対象となりつつあり、上述のような現像液やレジスト液として使用出来ない場合が予想される。

【0007】そこでこの芳香族化合物系化合物に代わる

第一、關於「知」之問題。諸君之「知」者，係指「知覺」而言。知覺之起，由於感官與外界之接觸。如眼見物、耳聞聲、鼻嗅香、舌嘗味、身覺痛癢等，皆屬知覺之範圍。此種知覺，乃人類認識世界之第一步。

よりむしろ、解像度が悪化してなりやうと未露光部の強弱がなくなり、主として主部と背景のアンダーカットが主として主部膜を厚くするという場合、現象時間が極端に長くなり、二重管理および主部に入照して短縮し、きつてはならない。この欠点を解決するため主部の短縮効率が二重のペース時間を短くしたと、同一温度を下げることもなどによって現象時間を短縮することも試みられているが、現象時間は短縮されるものの一方で解像度が低下し未露光部が完全に除去することができなくなり、そしてまた膜の底部が削られるアンダーカットが起こるといふ別の問題が発生する。従ってこのような問題の生じない現象方法の解明が求められている。

【0009】

[illegible][illegible][illegible]

【ついで】本装置による上記した現象、シンス液を使用することにより、従来使用されていた芳香族炭化水素化合物を含む現象、シンス液を同等またはそれ以上の現象能力を呈し、しかも高い解像度と残留率で未露光部の残留がなく、芳香族炭化水素化合物使用時に工程制御を要する必要がなく、すなわち上記パターン形成の為の設備を変更することはない。

【0012】本發明利用上述的液相蒸餾顯含保護結構

(42)

[illegible]

【参考文献】 [1] 曹永祥. 中国农村人口政策与人口控制[M]. 北京: 中国人口出版社, 1987.

1450

【0030】実施例 1

シリコンガラス上にスピネロータを用いて得られた露光面をポリイミド前駆体の溶液を塗布した。塗布条件は、 2000 rpm 、 10 s であった。次にこの塗膜を室温で 3 分その後 120°C 、 30 min の条件でホットプレート上でバークし、厚み約 $2.0 \mu\text{m}$ のポリイミド前駆体の塗膜を得た。この膜に、 $6 \sim 20.0 \text{ mJ/cm}^2$ のサイレントマースが印刷されたフォトマスクを密着させ、キャノン社製の FPA-1000 の露光機を用いて、 365 nm の水銀ランプの $\text{H}\alpha$ 線を使用して、 1.6 mJ/cm^2 のエネルギーで露光した。露光後イソブチラクトンが 7.0 重量%、 2 -メチル- 2 -プロピルエーテルが 8.0 重量% からなる現像液と、イソブチラクトンが 8.0 重量%、シクロヘキサノンが 1.0 重量% からなるリンス液を用いて、ポリイミド前駆体塗膜の現像を行いパターンを得た。この時の現像時間は 2.5 s であり、未露光部におけるポリイミド前駆体の現像液に対する溶解速度は 1.8 mg/s であった。また露光部における現像前の膜厚に対する現像後の膜厚の割合、すなわち残膜率は 9.8% であった。

【0030】実施例 2

実施例 1 と同様に厚み $2.0 \mu\text{m}$ のポリイミド前駆体の塗膜を得た。その後の露光エネルギーは $\text{H}\alpha$ 線で 1.0 mJ/cm^2 であった。N-メチル- 2 -ピロリドンが 5.0 重量

%、 2 -メチル- 2 -プロピルエーテルが 8.0 重量% からなる現像液とイソブチラクトンが 8.0 重量%、シクロヘキサノンが 1.0 重量% からなるリンス液を用いて、現像を行いパターンを得た。現像時間は 1.0 s であり、未露光部の溶解速度は 1.0 mg/s 、また残膜率は 9.9% であった。

【0031】実施例 3

実施例 1 と同様に厚み $2.0 \mu\text{m}$ の塗膜を得て、 1.6 mJ/cm^2 の $\text{H}\alpha$ 線での露光を行った。イソブチラクトンが 6.4 重量%、 2 -メチル- 2 -プロピルエーテルが 8.7 重量%、 2 -プロパノールが 9.0 重量% とからなる現像液と、イソブチラクトンが 9.0 重量%、シクロヘキサノンが 1.0 重量% からなるリンス液を用いて現像を行いパターンを得た。現像時間は 0.8 s であり、未露光部の溶解速度は $1.8.5 \text{ mg/s}$ 、また残膜率は 9.8% であった。

【0032】比較例 1 ~ 3

実施例と同様に塗膜を形成し、 1.6 mJ/cm^2 のエネルギーの $\text{H}\alpha$ 線を使用して露光後、下記のような現像液とリンス液との組み合わせでスプレー現像、リンスを行いポリイミド前駆体パターンを形成した。それぞれの場合の現像時間、未露光部の溶解速度および残膜率は表 1 に示す通りであった。

【0033】

	現像液 (重量%)	リンス液 (重量%)
比較例 1	イソブチラクトン、 2 -メチル- 2 -プロパノール = $1.5 / 8.5$	イソブチラクトン/シクロヘキサノン = $8.5 / 1.5$
2	イソブチラクトン、 2 -メチル- 2 -プロパノール = $4.0 / 1.0$	イソブチラクトン/シクロヘキサノン = $7.0 / 3.0$
3	イソブチラクトン、 2 -メチル- 2 -プロパノール/エーテル = $6.0 / 1.5 / 2.5$	イソブチラクトン/シクロヘキサノン = $9.0 / 1.0$

以上の実施例、比較例の条件および結果をまとめて表 1 に示す。

【0034】

【表 1】

	膜厚 (μm)	残膜率 (%)	露光エネルギー (mJ/cm^2)	現像方法	現 像 液 (重量比)
実施例 1	20	95	160	スプレー	γ -ブチロラクトン/2- メチル-2-プロパノール = 70/30
2	20	96	160	スプレー	N-メチル-2-ピロリド ン/2-メチル-2-プロ パノール=50/50
3	20	95	160	スプレー	γ -ブチロラクトン/2- メチル-2-プロパノール /n-ブタノール = 64/27/9
比較例 1	20	98	160	スプレー	γ -ブチロラクトン/2- メチル-2-プロパノール = 15/85
2	20	93	160	スプレー	γ -ブチロラクトン/2- メチル-2-プロパノール = 90/10
3	20	95	160	スプレー	γ -ブチロラクトン/2- メチル-2-プロパノール /n-ブタノール = 60/15/25

	現像速度 (mg/s)	解像度	クラック 有 無	ベ ー ク 条 件
実施例 1	18	良好	なし	85℃/3分および120℃/3分
2	20	良好	なし	85℃/3分および120℃/3分
3	18.5	良好	なし	85℃/3分および120℃/3分
比較例 1	9	不良	有	85℃/3分および120℃/3分
2	22.5	不良	なし	85℃/3分および120℃/3分
3	18.5	不良	なし	85℃/3分および120℃/3分

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁶

21/312

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 7352-4M

7352-4M

H01L 21/30

569

B